

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002115

International filing date: 14 February 2005 (14.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-086268
Filing date: 24 March 2004 (24.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 07 April 2005 (07.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

16.02.2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 3 月 2 4 日
Date of Application:

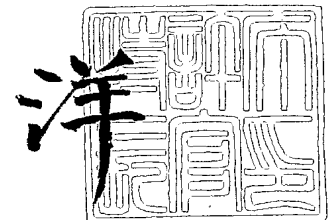
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 8 6 2 6 8
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 8 6 2 6 8]

出 願 人 株 式 会 社 カ ネ カ
Applicant(s):

2 0 0 5 年 3 月 2 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 B040135
【提出日】 平成16年 3月24日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08F 2/00
C08F 4/00
C08F 10/00

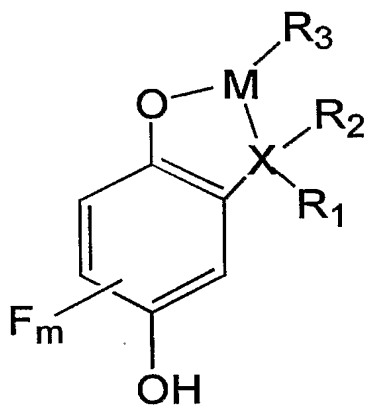
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府豊中市上新田 2 - 2 1 - 1 - 9 0 5
【氏名】 福井 祥文
【特許出願人】
【識別番号】 000000941
【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社
【代表者】 武田 正利
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 005027
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

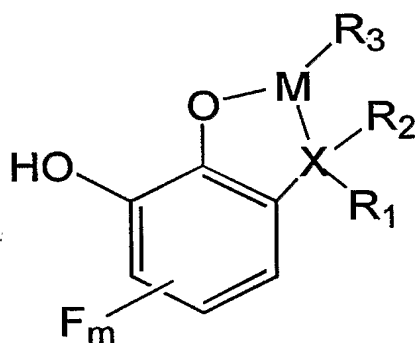
下記一般式 (1) または一般式 (2) であることを特徴とするオレフィン系重合用触媒

【化 1】



(1)

【化 2】



(2)

(式中、Mはニッケル、パラジウムまたは白金である。Xはリン、砒素またはアンチモンである。R₁, R₂, R₃は各々独立して、水素または炭素数1～20の炭化水素基である。Fはフッ素である。mは1～3である。)

【請求項 2】

Mがニッケルであることを特徴とする、請求項 1 に記載のオレフィン系重合用触媒。

【請求項 3】

Xがリンであることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載のオレフィン系重合用触媒。

【請求項 4】

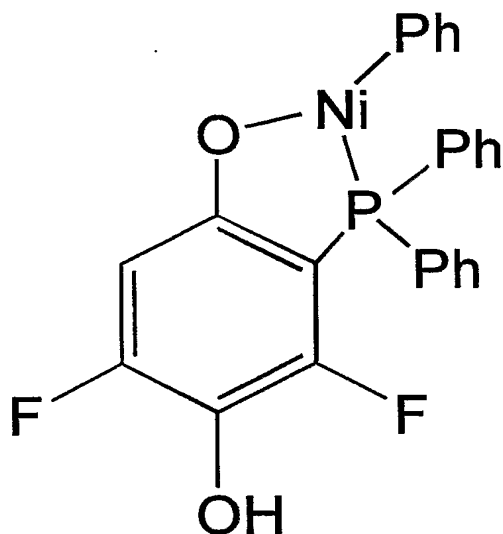
R₁, R₂, および R₃ がフェニル基であることを特徴とする、請求項 1 から 3 のいずれか

1 項に記載のオレフィン系重合用触媒。

【請求項 5】

下記一般式 (3) であることを特徴とする請求項 4 記載のオレフィン系重合用触媒。

【化 3】



(3)

(式中、Ph はフェニル基を示す)

【請求項 6】

請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のオレフィン系重合用触媒を用いて得られるオレフィン系重合体。

【請求項 7】

オレフィン系モノマーが炭素数 10 以下の α -オレフィンであることを特徴とする、請求項 6 記載のオレフィン系重合体。

【請求項 8】

請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載のオレフィン系重合用触媒の製造方法。

【請求項 9】

請求項 6 または 7 に記載のオレフィン系重合体の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】オレフィン系重合用触媒

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規なオレフィン系重合用触媒、それを用いて得られるオレフィン系重合体、それらの製造方法に関する。

【背景技術】

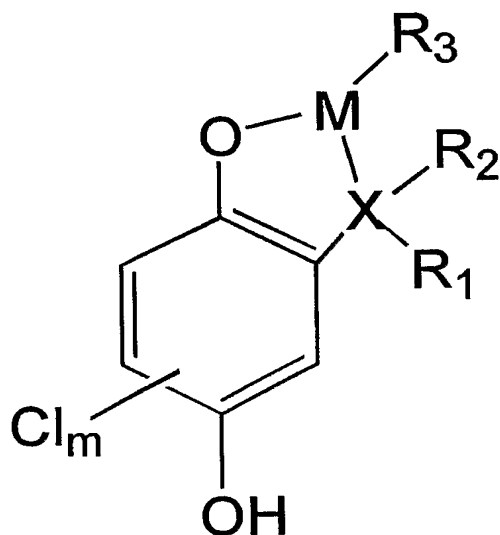
【0002】

オレフィン系重合用触媒の高活性化は、現在においても重要な課題である。最近では、極性モノマーとの共重合や水系での重合が可能となることから、後周期遷移金属錯体系のオレフィン系重合用触媒が着目されている。

特に、下記一般式(4)または一般式(5)であることを特徴とする塩素含有ニッケル系触媒(Shell Higher Olefin Process系触媒:SHOP系触媒)は水系でも高いエチレン重合活性を示すことが報告されている(特許文献1、非特許文献1)。

【0003】

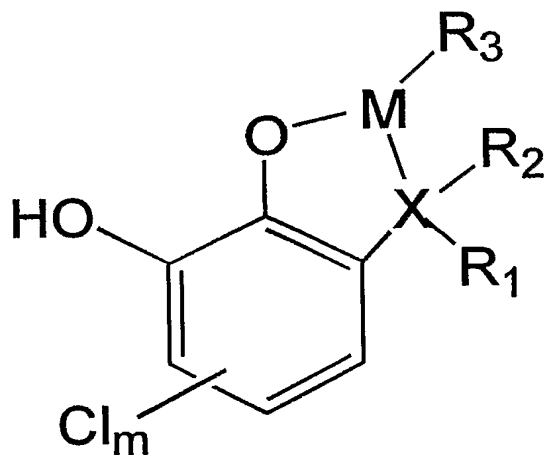
【化4】



(4)

【0004】

【化5】



(5)

(式中、Phはフェニル基を示す)

しかし、実用的には活性や得られる重合体の分子量は十分とはいえず、新規な触媒の開発が望まれている。

【特許文献1】DE2923206A1

【非特許文献1】Macromolecules, 2003年, 36巻, 6711頁

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の課題は、高活性で、高分子量の重合体を得ることができるオレフィン系重合用触媒を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

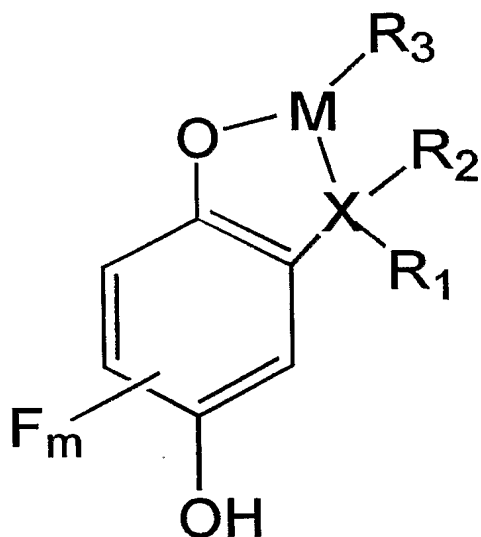
上記課題を解決するために、本発明者らは鋭意検討した結果、本発明を完成するにいたった。

【0007】

即ち本発明は、下記一般式(1)または一般式(2)であることを特徴とするオレフィン系重合用触媒に関する。

【0008】

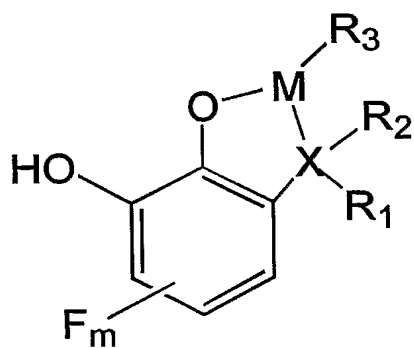
【化6】



(1)

【0009】

【化7】



(2)

(式中、Mはニッケル、パラジウムまたは白金である。Xはリン、砒素またはアンチモンである。R₁, R₂, R₃は各々独立して、水素または炭素数1～20の炭化水素基である。Fはフッ素である。mは1～3である。)

好ましい実施態様としては、Mがニッケルであることを特徴とする、オレフィン系重合用触媒に関する。

【0010】

好ましい実施態様としては、Xがリンであることを特徴とする、オレフィン系重合用触媒に関する。

【0011】

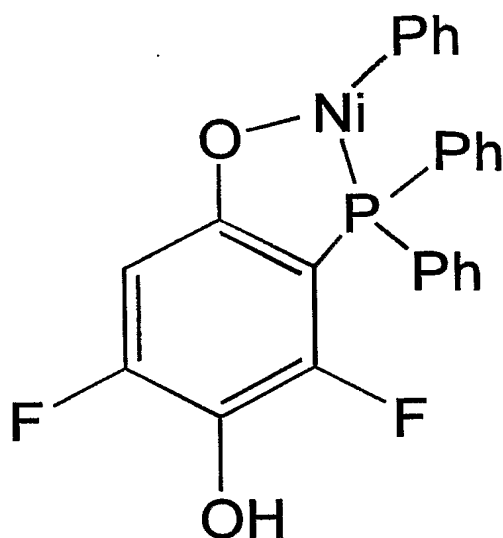
好ましい実施態様としては、R₁, R₂, およびR₃がフェニル基であることを特徴とする、オレフィン系重合用触媒に関する。

【0012】

好ましい実施態様としては、下記一般式（3）であることを特徴とするオレフィン系重合用触媒に関する。

【0013】

【化8】



(3)

(式中、Phはフェニル基を示す)

また本発明は、上記オレフィン系重合用触媒を用いて得られるオレフィン系重合体に関する。

【0014】

好ましい実施態様としては、オレフィン系モノマーが炭素数10以下の α -オレフィンであることを特徴とするオレフィン系重合体に関する。

【0015】

また本発明は、上記オレフィン系重合用触媒の製造方法に関する。

【0016】

また本発明は、上記オレフィン系重合体の製造方法に関する。

【発明の効果】

【0017】

本発明のオレフィン系重合用触媒は、高いオレフィン系重合活性を示し、分子量の高いオレフィン系重合体を製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

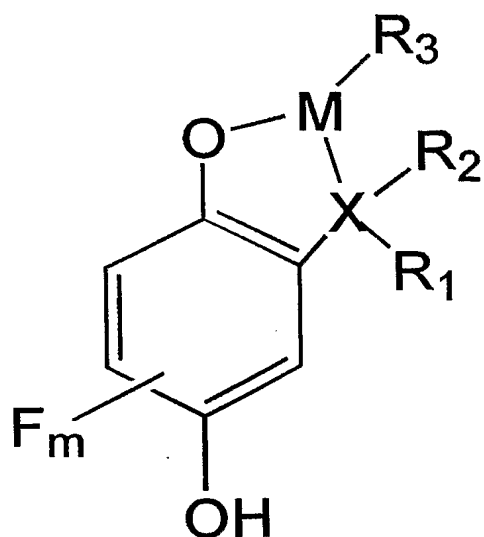
以下、本発明を詳細に説明する。

(オレフィン系重合用触媒)

本発明は、下記一般式（1）または一般式（2）であることを特徴とするオレフィン系重合用触媒に関する。

【0019】

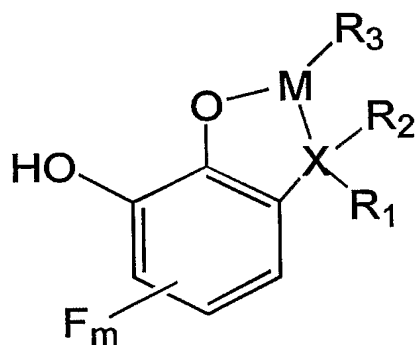
【化9】



(1)

【0020】

【化10】



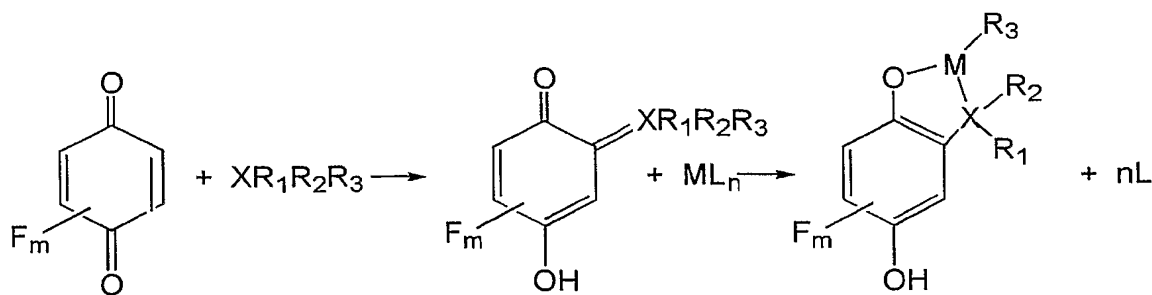
(2)

(式中、Mはニッケル、パラジウムまたは白金である。Xはリン、砒素またはアンチモンである。R₁、R₂、R₃は各々独立して、水素または炭素数1～20の炭化水素基である。Fはフッ素である。mは1～3である。)

本発明に使用されるオレフィン系重合用触媒は、以下の2つ化合物によりその場で調製される配位子を用いてその場の反応で調製するのが好ましい。

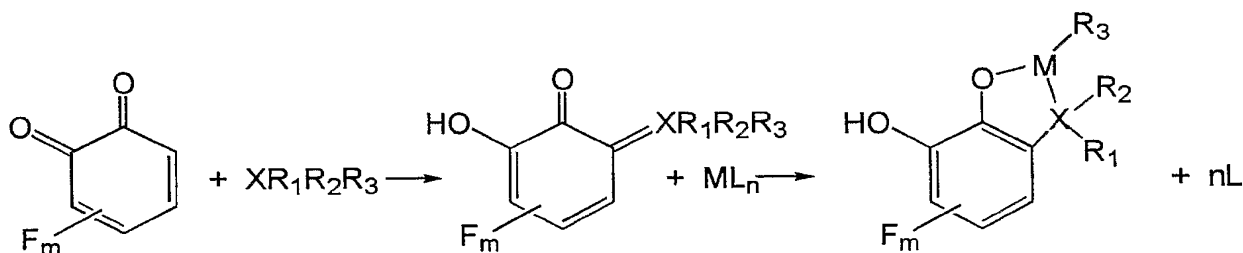
【0021】

【化 1 1】



【0022】

【化 1 2】



(反応式中、Mはゼロ価のニッケル、パラジウムまたは白金で、 ML_n はゼロ価のニッケル、パラジウムまたは白金化合物である。Xはリン、砒素またはアンチモンである。 R_1 , R_2 , R_3 は各々独立して、水素または炭素数1～20の炭化水素基である。Fはフッ素である。mは1～3である。LはMに対して配位し、Mの価数をゼロ価に保持するものであれば特に制限はない。nは自然数である。)

これらの反応が進行しやすいことから、Mはゼロ価のニッケルであることが好ましい。

【0023】

Xはリンであることが好ましい。

【0024】

ML_n はゼロ価のニッケル、パラジウムまたは白金化合物であるが、ゼロ価のニッケル化合物としては、例えば、ビス(シクロオクタジエン)ニッケル、ビス(シクロオクタテトラエン)ニッケル、ビス(1,3,7-オクタトリエン)ニッケル、ビス(アリル)ニッケル、ビス(メタリル)ニッケル、トリエチレンニッケルが好ましく、ビス(シクロオクタジエン)ニッケルが特に好ましい。

【0025】

本発明の触媒は、このような骨格にフッ素を有しているため、高い活性を示すことができ、また、分子量の高いオレフィン系重合体を製造することができる。

【0026】

また、 R_1 , R_2 , R_3 は各々独立して、炭素数1～20の炭化水素基が、特に各種置換芳香族基が好ましい。置換芳香族基として最も好ましいのはフェニル基である。

【0027】

反応の促進のために、ホスフィン、ホスフィン酸化物、ケトン、エステル、エーテル、アルコール、ニトリル、アミン、ピリジン、オレフィン等を共存させるのが好ましい。特にオレフィンを共存させるのが好ましい。

【0028】

反応温度は0～100℃、室温～70℃が好ましい。反応時間に特に制限はないが、1時間以内、特に20分以内が好ましい。

【0029】

反応は不活性雰囲気下で行うのが好ましく、アルゴン、窒素等が挙げられる。場合により微量の酸素、水分が存在していてもよい。

【0030】

反応は、通常溶媒を使用して実施するのが好ましく、溶媒としては脂肪族または芳香族溶媒が好ましく、これらはハロゲン化されていてもよい。

【0031】

例としては、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、イソドデカン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、メチルシクロヘキサン、メチルシクロヘプタン、エチルシクロヘキサン、ブチルクロリド、塩化メチレン、クロロホルムが挙げられる。

【0032】

また、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、アセトン、エタノール、メタノール、エチレングリコール、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、水等の極性溶媒であってもよい。これらは混合していてもよい。

【0033】

一般に溶媒は、M換算で、1～20000 $\mu\text{mol/L}$ 、さらには10～10000 $\mu\text{mol/L}$ の濃度の範囲で使用するのが好ましい。

【0034】

反応において、配位子を調製するための2つの化合物のモル比は、1.5/1～1/1.5が好ましく、1.1/1～1/1.1がより好ましい。

【0035】

反応において、 ML_n /配位子のモル比は、反応収率を高めるため少なくとも ML_n を等量以上使用するのがよく、4/1～1/1が好ましく、3/1～2/1がより好ましい。

【0036】

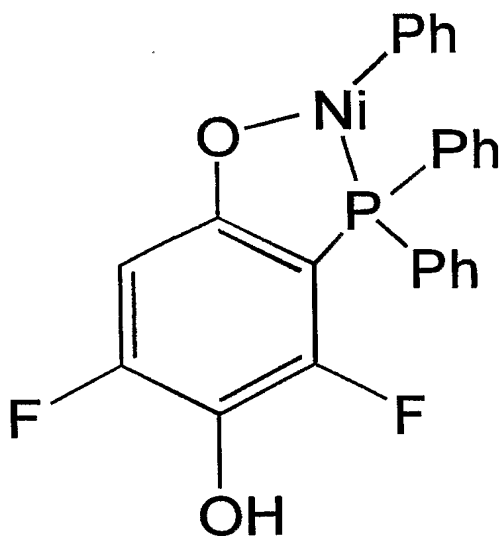
本発明のオレフィン系重合触媒は複核であってもよい。

【0037】

本発明のオレフィン系重合用触媒の具体例としては、下記一般式で示される化合物を好適に例示することができる。

【0038】

【化13】



(3)

(式中、Phはフェニル基を示す)。

【0039】

(オレフィン系モノマー)

本発明に用いられる、オレフィン系モノマーは、特に制限はないが、炭素数2～20のオレフィンであることが好ましく、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ヘキサデセン、1-エイコセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、ビニルシクロヘキサン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロオクテン、ノルボルネン、5-フェニル-2-ノルボルネン等が挙げられる。

【0040】

この中でも炭素数10以下の α -オレフィンが重合活性の高さから好ましく、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが挙げられる。これらのオレフィン系モノマーは、単独で使用してもよく、また2種以上使用してもよい。

【0041】

また、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、1,5-シクロオクタジエン、1,9-デカジエン、1,13-テトラデカジエン、ノルボルナジエン、5-ビニル-2-ノルボルネン、エチリデンノルボルネン、ジメタノオクタヒドロナフタリン、ジシクロペンタジエン等のジエンを少量併用してもよい。

【0042】

さらに、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{G}$ の式の化合物を少量併用してもよい。ここで、 n は2～20、 G は水酸基、水酸基含有炭化水素基、エーテル基、フッ素化炭化水素基、エステル基、カルボン酸基、アルコキシシリル基、シラノール基である。

【0043】

オレフィン系モノマーの使用量としては、制限はないが、オレフィン系モノマー/触媒(中心金属または配位子のうち少ない方の量になる)がモル比で $10 \sim 10^9$ であることが好ましく、さらには $100 \sim 10^7$ が好ましく、とくには $1000 \sim 10^5$ が好ましい。当該モル比が小さすぎると、分子量の小さい重合体しか得られなくなり、大きすぎると、

モノマーに対するポリマーの収率が低くなる傾向が生ずる。

【0044】

(オレフィン系重合体)

オレフィン系重合に際し、溶媒を用いてもよい。溶媒としては特に制限はないが、脂肪族または芳香族溶媒が好ましく、これらはハロゲン化されていてもよい。例としては、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、イソドデカン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、メチルシクロヘキサン、メチルシクロヘプタン、エチルシクロヘキサン、ブチルクロリド、塩化メチレン、クロロホルムが挙げられる。また、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、アセトン、エタノール、メタノール、エチレングリコール、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、水等の極性溶媒であってもよい。

【0045】

これらの溶媒は単独で用いても良いし、複数を組み合わせて用いても良い。従って、気相重合、バルク重合だけでなく、溶液重合、懸濁重合、分散重合、乳化重合、乳化分散重合等を採用してもよい。

【0046】

重合温度は、 $-30 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは室温 $\sim 70^{\circ}\text{C}$ で行われる。重合時間は特に制限はないが、通常10分 \sim 100時間、反応圧力は特に制限はないが、常圧 $\sim 10\text{MPa}$ である。

【0047】

重合は不活性雰囲気下で行うのが好ましく、アルゴン、窒素等が挙げられる。場合により微量の酸素、水分が存在していてもよい。

【0048】

また、重合はバッチ（不連続）、半連続、連続、いずれの方法で行ってもよい。

【0049】

本発明における重合とは、単独重合、ランダム共重合だけでなく、ブロック共重合、グラフト共重合等の共重合も含む。従って重合体も単独重合体、共重合体（ランダム、ブロック、グラフト等）を含む。それらの重合体は混合していてもよい。

【実施例】

【0050】

以下に、実施例に基づき本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら制限を受けるものではない。

【0051】

(実施例1)

(オレフィン系重合用触媒の調製とエチレンの重合)

窒素雰囲気下、トリフェニルホスフィン（和光純薬製） 13.1mg ($50\mu\text{mol}$)、2, 6-ジフルオロ-1, 4-ベンゾキノ（J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2719頁, 1巻, 2002年に準じて合成） 7.2mg ($50\mu\text{mol}$) に脱水トルエン（和光純薬製） 4ml 、脱水メタノール（和光純薬製） 1ml を加え、室温で20分攪拌した。得られた溶液を一旦濃縮後、脱水トルエンを 10ml 再び加えた。この溶液をビス（シクロオクタジエン）ニッケル（関東化学製） 15.1mg ($55\mu\text{mol}$) に加え、さらに、得られた溶液を 100ml のステンレススチール製オートクレーブに入れた。脱酸素剤および脱水剤（ガスクリーンおよびドライカラム、それぞれ日化精工製）で精製したエチレン（住友精化製）を、 0.45MPa で加え、 70°C で3時間重合させた。収量は 0.4g であった。

【0052】

(比較例1)

(オレフィン系重合用触媒のその場調製とエチレンの重合)

窒素雰囲気下、トリフェニルホスフィン（和光純薬製） 13.1mg ($50\mu\text{mol}$)

、2,6-ジクロロ-1,4-ベンゾキノン (和光純薬製) 8.9 mg ($50 \mu\text{mol}$) に脱水トルエン (和光純薬製) 4 ml、脱水メタノール (和光純薬製) 1 ml を加え、室温で20分攪拌した。得られた溶液を一旦濃縮後、脱水トルエンを10 ml 再び加えた。この溶液をビス (シクロオクタジエン) ニッケル (関東化学製) 15.1 mg ($55 \mu\text{mol}$) に加え、さらに、得られた溶液を100 ml のステンレススチール製オートクレーブに入れた。脱酸素剤および脱水剤 (ガスクリーンおよびドライカラム、それぞれ日化精工製) で精製したエチレン (住友精化製) を、0.45 MPa で加え、70°C で3時間重合させた。収量は0.01 g であった。

【0053】

実施例1のオレフィン系重合用触媒により得られたポリエチレンの方が比較例1より収量が高く、高活性であることがわかる。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】発明の課題は、高いオレフィン重合活性を示すことができる、後周期遷移金属錯体系のオレフィン系重合用触媒を提供することにある。またその製造方法を提供することにある。さらには、該触媒を使用して得られるオレフィン系重合体、およびその製造方法を提供することにある。

【解決手段】フッ素を含有する特定の一般式で示される構造を有する後周期遷移金属錯体系のオレフィン系重合用触媒を用いることにより達成される。また、その重合用触媒は系中で調製することができる。

【選択図】なし

特願 2 0 0 4 - 0 8 6 2 6 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 0 9 4 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号

氏 名

鐘淵化学工業株式会社

2. 変更年月日

2 0 0 4 年 9 月 1 日

[変更理由]

名称変更

住 所

大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号

氏 名

株式会社カネカ